## Untersuchungen über die Konstanz des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle zu Wiesbaden.

Von

## L. Fresenius.

Die Wiesbadener Quellen, insbesondere der Kochbrunnen, gelten in der ganzen balneologischen Literatur als das Urbild besonders konstanter Quellen. In einem Vortrag gelegentlich der Tagung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes in Wiesbaden im Jahre 1893 gab R. Fresenius¹) einen Überblick über die Konstanz der einzelnen Bestandteile des Kochbrunnens und zeigte, dass sich die Werte seiner Analyse aus dem Jahre 1849 zu der aus dem Jahre 1885 wie 100:99,74 verhielten. Er fügt hinzu:

"Ich kann nicht umhin, es auszusprechen, dass die geringen Gehaltsschwankungen, welche der hiesige Kochbrunnen im Laufe von 36 Jahren aufweist, zu gerechtem Staunen Veranlassung geben, wenn man sich vor Augen hält, dass derselbe in diesem Zeitraum 59 640 000 kg feste Bestandteile und darin 49 000 000 kg Chlornatrium geliefert hat, und wenn man weiter bedenkt, zu welch ungeheuren Zahlen man gelangt, sobald man die Mengen auf Jahrtausende berechnet, das heisst auf die Zeiträume, während deren der Kochbrunnen sicher schon zutage getreten ist."

Die Beobachtungen der folgenden Jahrzehnte haben unsere Bewunderung für das Naturphänomen, das der Kochbrunnen darstellt, nur noch erhöhen können. In der letzten ausführlichen Analyse des Kochbrunnens vom Jahre 1904²) findet sich eine Zusammenstellung der Analysen von Fr. Lade aus dem Jahre 1847, der beiden Analysen von R. Fresenius aus den Jahren 1849 und 1885, mit den Ergebnissen der damals von E. Hintz und L. Grünhut neu ausgeführten Analyse.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Jahrbücher 47, 13 (1894).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vgl. diese Jahrbücher **60**, 29 (1907).

Wir stellen die Werte für das Chlor-Ion und die Summe der gelösten Bestandteile nachstehend zusammen:

	Fr. Lade	R. Fresenius	R. Fresenius	E. Hintz u. L. Grünhut
	1847	1849	1885	1904
Chlor-Ion (Cl' Summe der	() <b>4</b> ,675	4,669	$4,\!657$	$4,\!656$
gelösten Be standteile.		8,903	8,825	8,903

Eine Betrachtung dieser Zahlen zeigt, dass die Summe der gelösten Bestandteile in den Jahren 1849 und 1904 genau dieselbe war, während wiederum der Chlorgehalt in den Jahren 1885 und 1904 völlig übereinstimmte. Die Schwankungen in dem Zeitraum von fast 60 Jahren, in dem wirklich genaue Analysen vorliegen, betrugen also nur wenige zehntel Prozente. Neuere vollständige Untersuchungen liegen leider nicht vor. Unsere seit einer Reihe von Jahren regelmäßig vorgenommenen abgekürzten Untersuchungen geben nur Zahlen für den Chlorgehalt. Wir führen nachstehende Werte an:

## Chlorgehalt des Wiesbadener Kochbrunnens

1921	1922	1923	1924	1925	1926
4.562	4.612	4.617	4,550	4,550	4.552

Auch diese Zahlen liegen den bei den vollständigen Analysen gefundenen noch recht nahe, immerhin weichen sie aber merkbar von ihnen ab.

Während bei fast allen anderen bedeutenderen Mineralquellen eine tägliche oder mindestens allwöchentliche genaue Beobachtung ihrer Zusammensetzung stattfindet, ist das bei den Wiesbadener Quellen mit Rücksicht auf ihre eingangs erwähnte Konstanz bisher immer unterblieben. Es musste daher wohl eine der wichtigsten Aufgaben des im Jahre 1926 neu ins Leben gerufenen Städt. Instituts für Bäderkunde und Stoffwechsel, dessen rein chemische und physikochemische Arbeiten durch das Chemische Laboratorium Fresenius ausgeführt werden, sein, regelmäßige Beobachtungen unserer Quellen vorzunehmen. Die oben mitgeteilten Zahlenwerte lassen erkennen, dass es bei aller Freude an der immer wieder bestätigten Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Kochbrunnens doch auch von Interesse ist, die kleinen Schwankungen, die deutlich zu bemerken sind, zu verfolgen und namentlich festzustellen, ob es sich um Schwankungen über einen gewissen Mittelwert handelt oder ob die Schwankungen eine bestimmte Tendenz zeigen. Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Wert solcher Beobachtungen sind sie auch für den Fall, dass einmal Änderungen an den Quellfassungen vor-

genommen werden müssten, unbedingt notwendig. Unter diesen Gesichtspenkten wurde denn auch beschlossen, zunächst einmal zwei wichtige Hauptquellen, den Kochbrunnen und die Schützenhofquelle regelmäßig täglich zu messen. Die Frage, ob man sich dabei auf physikalisch-chemische Methoden (Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrige ig, Brechungsvermögen), oder auf chemische Konstanten stützen olle, wurde nach eingehenden Erwägungen zugunsten der letzteren entschieden. Zweifellos sind die physikalisch-chemischen Bestimmungen bequemer ausführbar und z. T. auch von grösserer Genauigkeit als die chemischen. Sie haben aber den Nachteil, dass sie nur Integralwerte liefern, so dass es möglich ist, dass man z. B. dieselbe Leitfähigkeit erhält, obwohl das Verhältnis etwa zwischen Chlor- und Sulfat-Ion sich um einen geringen, aber doch merklichen Betrag verschoben hat. Da an sich zweifellos nur ganz kleine Schwankungen zu erwarten waren, entschieden wir uns für die Bestimmung eines Hauptbestandteiles, des Chlor-Ions. Eingehende Vorversuche zeigten, dass es mit den üblichen titrimetrischen Methoden unmöglich ist, hinreichend genaue Werte zu erhalten. Wir mussten zur Verarbeitung von jedesmal 250 ccm des Wassers, die abgewogen wurden, übergehen und bestimmten dann das ausgefällte Silberchlorid ebenfalls gewichtsanalytisch.

Unsere Vorversuche zeigten, dass bei derartigen Bestimmungen in der Hand zuverlässiger Analytiker eine Genauigkeit von 1—2 mg für den Chlorgehalt in 1 kg des Wassers möglich ist; das entspricht bei Verwendung von 250 g Wasser einer Genauigkeit von 0,25—0,5 mg im Chlorgehalt, bzw. von 1—2 mg im ausgewogenen Silberchlorid. In Prozenten berechnet sich eine Genauigkeit von 0,0002% auf das Wasser, bzw. von 0,04% auf das Chlor selbst bezogen. Unsere Bestimmungen wurden lange Zeit jeweils doppelt ausgeführt, späterhin zunächst einmal und nur dann doppelt, wenn der erhaltene Wert um mehr als 2 mg von dem letzten vorhergehenden Befunde abwich.

In der Zeit vom 10. August 1926 bis 11. März 1927 wurden mit Ausnahme der Feiertage im allgemeinen täglich Wasserproben entnommen und untersucht. Vom 15. März an erfolgten die Untersuchungen nur einmal wöchentlich. Unsere Ergebnisse für die Zeit bis zum 1. Oktober 1927 sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Eine Durchsicht der Zahlen zeigt, dass der Chlorgehalt des Kochbrunnens im ganzen Jahre 1926 immer ungefähr um die Zahl 4,550 (g/kg) schwankte. Erst im Dezember 1926 bzw. Anfang 1927 wird dieser Mittelwert regelmäßig etwas überschritten. Im März 1927 (4. März) wird zum erstenmal die Zahl 4,56 überschritten. Die späteren Bestimmungen schwanken dann im allgemeinen um den Wert 4,56; nur einmal, am 9. August 1927, wurde ein Gehalt von 4,585 g Chlor in 1 kg erreicht.

Durch sorgfältige Doppelbestimmungen versicherten wir uns, dass diese Zahl ebenso wie der Abfall bei der folgenden Beobachtung am 16. August 1927 unzweifelhaft feststeht.

Zusammenfassend lässt sich über die Zahlenwerte der nachstehend mitgeteilten Tabelle sagen, dass augenscheinlich gewisse, wenn auch prozentual ausserordentlich kleine Schwankungen im Chlorgehalt des Kochbrunnens vorkommen und dass in der letzten Hälfte der Beobachtungszeit eine deutlich steigende Tendenz festzustellen war.

Von den oben angeführten Werten der letzten vollständigen Analyse weichen unsere Chlorgehalte immerhin noch deutlich nach unten ab. Ob das wirklich dauernd der Fall ist oder ob die früheren Chlorwerte bei weiter steigender Tendenz schliesslich doch wieder erreicht werden, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Dabei ist auch noch die Frage zu berücksichtigen, ob das an verschiedenen Stellen des Quellbeckens emporsteigende Kochbrunnenwasser geringe Unterschiede zeigt oder nicht.

Was die Zahlen für den Chlorgehalt der Schützenhofquelle anbelangt, so stammt die letzte ausführliche Analyse von H. Fresenius<sup>1</sup>) bereits aus dem Jahre 1879; es wurden damals 3,602 g Chlor-Ion gefunden. Unsere Beobachtungen bei den Kontrollanalysen der letzten Jahre ergeben sich aus nachstehender Tabelle.

## Chlorgehalt der Schützenhofquelle.

1921	1922	1923	1924	1925	1926
3.543	3.610	3.631	3.638	3.629	3.637

Bei den täglichen Beobachtungen wurden Werte gefunden, die etwa um die Zahl 3,630—3,635 schwanken, also etwas höher liegen als die der vollständigen Analyse aus dem Jahre 1879, sich aber mit den Ergebnissen der abgekürzten Analyse aus den vorhergehenden Jahren weitgehend decken. In der letzten Beobachtungszeit ist auch bei der Schützenhofquelle eine schwach steigende Tendenz bemerkbar; einmal, am 5. Juli 1927, wurde der Wert 3,640 erreicht. — Die Beobachtungen sollen in Zukunft regelmäßig fortgesetzt und als wichtige Konstanten der Wiesbadener Quellen an dieser Stelle veröffentlicht werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. diese Jahrbücher **39**, 21 (1886).

Tägliche, bzw. wöchentliche Beobachtungen des Chlorgehalts des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle vom 10. 8. 1926 bis 27. 9. 1927.

	Koch-	Schützen-		Koch-	Schützen-	]	Koch-	Schützen-
Da-	brunnen	hof		brunnen		11		
			Da-		hof	Da-	brunnen	hof
tum	g Cl	g Cl	tum	g Cl	g Cl	tum	g Cl	g Cl
	in 1000 g	in 1000 g		in 1000 g	in 1000 g		in 1000 g	in 1000 g
	<u>'</u>	·	<del></del> -					
	1							
10. 8.	4,551	3,633	1. 10.	4,550	3,631	24. 11.	4,548	3,636
11. 8.	4,551	3,632	2. 10.	4,551	3,633	25. 11.	4,552	3,636
12. 8.	4,550	3,633	4. 10.	4,551	3,635	26. 11.	4,553	3,635
13. 8.	4,552	3,634	5. 10.	4,552	3,632	27.11.	4,553	3,636
14. 8.	4,552	3,634	6. 10.	4,551	3,631	29. 11.	4,552	3,635
16. 8.	4,549	3,634	7. 10.	4,550	3,630	30. 11.	4,553	3,634
17. 8.	4,551	3,631	8. 10.	4,551	3,632	1. 12.	4,554	3,633
18. 8.	4,551	3,635	9. 10.	4,549	3,631	2. 12.	4,551	3,635
19. 8.	4,550	3,630	11. 10.	4,550	3,629	3. 12.	4,549	3,633
20.8.	4,550		12. 10.	4,551	3,629	4. 12.	4,549	3,635
21. 8.	4,552		13. 10.	4,551	3,631	6. 12.	4.549	3,633
23. 8.	4,549	3,635	14. 10.	4,549	3.630	7. 12.	4,550	3,633
24. 8.	4,552	3,633	15. 10.	4,550	3,629	8. 12.	4,554	3,634
25. 8.	4.550	3,634	16. 10.	4,550	3,632	9. 12.	4,554	
26. 8.	4,549	3,632	18. 10.	4,551	3,631			3,634
27. 8.	4,551	3,633	19. 10.	4,553		10. 12.	4,553	3,633
28. 8.					3,630	11. 12.	4,552	3,631
30. 8.	4,550	3,635	20. 10.	4,551	3,633	13. 12.	4,554	3,633
	4,550	3,631	21. 10.	4,551	3,632	1927		
31. 8.	4,550	3,632	22. 10.	4,552	3,632	3. 1.	4,552	3,633
1. 9.	4,549	3,633	23. 10.	4,550	3,630	4. 1.	4,554	3,635
2. 9.	4,548	3,635	25. 10.	4,549	3,629	5. 1.	4,552	3,630
3 9.	4,552	3,635	26. 10.	4,549	3,633	6. 1.	4.553	3,635
4. 9.	4,550	3,632	27. 10.	4,553	3,632	7. 1.	4,553	3,633
6. 9.	4,548	3,631	28. 10.	4,553	3,632	8. 1.	4,553	3,636
7. 9.	4,549	3,631	29. 10.	4,552	3,631	10. 1.	4,550	3,633
8. 9.	4,550	3,632	30. 10.	4,550	3,631	11. 1.	4,548	3,632
9. 9.	4,549	3,631	1. 11.	4,552	3,634	12. 1.	4,551	3,632
10. 9.	4,549	3,632	2. 11.	4,552	3,632	13. 1.	4,552	3,633
11. 9.	4,551	3,632	3. 11.	4,549	3,630	14. 1.	4,551	3,635
13. 9.	4,549	3,633	4. 11.	4,552	3,635	15. 1.	4,552	3,633
14. 9.	4,549	3,634	5. 11.	4,550	3,634	17. 1.	4,552	3,629
15. 9.	4,550	3,634	6. 11.	4,552	3,630	18. 1.	4,552	3,634
16. 9.	4,551	3,629	8. 11.	4,550	3,635	19. 1.	4,552	3,634
17. 9.	4,551	3,633	9. 11.	4,550	3,629	20. 1.	4,554	3,635
18. 9.	4,551	3,632	10. 11.	4,549	3,635	21. 1.	4,553	3,633
20. 9.	4,550	3,631	11. 11.	4,552	3,635	$\frac{21}{22}$ . 1.	4,553	3,633
21. 9.	4,549	3,631	12. 11.	4,552	3,636	24. 1.	4,550	3,631
22 9.	4,549	3,632	13. 11.	4,552	3,634	25. 1.		
23. 9.	4,549	3,631	15. 11.	4,551	3,635		4,553	3,628
24. 9.	4,550	3,630	16. 11.	4,550	3,636		4,551	3,631
25. 9.	4,549	3,631	18. 11.	4,549	3,635	II -	4,551	3,633
27. 9.	4,547	3,630	19. 11.	4,551	3,636	$\begin{vmatrix} 28 & 1 \\ 29 & 1 \end{vmatrix}$	4,554	3,629
28. 9.	4,550	3,629	20. 11.	4,551			4,553	3,632
29. 9.	4,549	3,635	20. 11.	/	3,634	31. 1.	4,554	3,640
30. 9.	4,549	3,632	23. 11.	4,550 4,548	3,634	1. 2.	4,550	3,630
99. 17.	4.001	0,004	20, 11.	4,048	3,634	2. 2.	4,551	3,632
		1	1	1		l)		i

Da- tum	Koch- brunnen g Cl in 1000 g	Schützen- hof g Cl in 1000 g	Da- tum	Koch- brunnen g Cl in 1000 g	Schützen- hof g Cl in 1000 g	Da- tum	Koch- brunnen g Cl in 1000 g	Schützen- hof g Cl in 1000 g
3. 2. 4. 2. 5. 2. 7. 2. 8. 2. 9. 2. 10. 2. 11. 2. 12. 2. 14. 2. 15. 2. 16. 2. 17. 2. 18. 2. 19. 2. 21. 2. 22. 2. 23. 2. 24. 2. 25. 2.	4,550 4,552 4,554 4,549 4,550 4,551 4,552 4,552 4,554 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,553 4,554 4,559 4,561	3,633 3,631 3,632 3,633 3,633 3,633 3,631 3,630 3,633 3,634 3,632 3,632 3,632 3,632 3,632 3,632 3,632 3,632 3,632	28. 2. 1. 3. 2. 3. 3. 3. 4. 3. 5. 3. 9. 3. 10. 3. 11. 3. 15. 3. 22. 3. 29. 3. 5. 4. 12. 4. 19. 4. 26. 4. 3. 5. 10. 5.	4,550 4,562 4,555 4,554 4,553 4,559 4,556 4,555 4,558	3,629 3,632 3,632 3,632 3,633 3,632 3,632 3,634 3,634 3,632 3,633 3,633 3,633 3,633 3,633 3,633 3,633 3,634 3,634	17. 5. 24. 5. 31. 5. 7. 6. 14. 6. 21. 6. 28. 6. 5. 7 12. 7 19. 7. 26. 7. 2. 8. 9. 8. 16. 8. 23. 8. 30. 8. 6. 9. 13. 9. 20. 9. 27. 9.	4,559 4,559	3,634 3,635 3,635 3,636 3,636 3,636 3,636 3,636 3,632 3,634 3,634 3,634 3,634 3,634 3,634 3,635 3,636

Wiesbaden, Chem. Laboratorium Fresenius.